

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06184243 A**

(43) Date of publication of application: **05.07.94**

(51) Int. Cl.
C08F214/26
C08F214/28
C08F218/10

(21) Application number: **04341755**

(22) Date of filing: **22.12.92**

(71) Applicant: **DAIKIN IND LTD**

(72) Inventor:
MORI HARUHIKO
MITSUHATA HIROO
TANO SHIGESUKE
SHIMIZU YOSHIKI

(54) FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer, comprising a specific fluoroolefin unit and a specified vinyl benzoate unit and capable of providing a cured film, excellent in compatibility with a curing agent and a general-purpose resin, thermal yellowing resistance, fouling, weather resistance, etc.

CONSTITUTION: This copolymer is composed of (A) 30-60mol% tetrafluoroethylene and/or hexafluoropropylene units, (B) 10-35mol% vinyl benzoate and/or vinyl p-t-butylbenzoate units and (C) 10-40mol% unit of a monomer having a functional group. For example, a hydroxyl group-containing monomer such as 2-hydroxyethyl vinyl ether or a silyl group-containing vinyl monomer such as vinylmethoxysilane can be used as the

monomer capable of providing the unit (C). Furthermore, the polymerization temperature is preferably 5-95°C and the polymerization pressure is preferably 1-100kg/cm²G in polymerizing the objective copolymer.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184243

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/26	M K Q	9166-4 J		
214/28	M K R	9166-4 J		
218/10	M L J	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全13頁)

(21)出願番号 特願平4-341755

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 毛利 晴彦

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 光畑 啓男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素共重合体

(57)【要約】

【目的】 硬化剤やアクリル樹脂のような汎用樹脂との相溶性、耐熱黄変性に優れ、その硬化塗膜の耐汚染性が優れている含フッ素共重合体をうる。

【構成】 テトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレン単位30～60モル%、安息香酸ビニルおよび/またはp-tert-ブチル安息香酸ビニル単位10～35モル%、および官能基を有する単量体の単位10～40モル%を含んでなる含フッ素共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テトラフルオロエチレンおよび／またはヘキサフルオロプロピレン単位30～60モル％、

(B) 安息香酸ビニルおよび／またはp-tert-ブチル安息香酸ビニル単位10～35モル％、および

(C) 官能基を有する単量体の単位10～40モル％よりなる含フッ素共重合体。

【請求項2】 (A) テトラフルオロエチレンおよび／またはヘキサフルオロプロピレン単位30～60モル％、

(B) 安息香酸ビニルおよび／またはp-tert-ブチル安息香酸ビニル単位10～35モル％、

(C) 官能基を有する単量体の単位10～40モル％、および

(D) ビニルアルカンカルボキシレート、フルオロアルキルビニルエーテルおよびフルオロアルキルエチレンよりなる群から選択される少なくとも一種の化合物1～15モル％よりなる含フッ素共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は化学的に硬化しうる含フッ素共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、含フッ素共重合体は分子内のC-F結合の高い結合エネルギーおよび低い分極率が故に耐候性、耐薬品性、撥水撥油性、耐汚染性などに優れており、種々の用途に用いられている。近年、通常の有機溶剤に可溶で室温で架橋しうる含フッ素樹脂塗料が開発された。たとえば、特公昭60-21686号公報にはフルオロオレフィン、アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体が耐候性のある塗料用樹脂として開示されている。また、特開昭61-275311号公報、同62-7767号公報にはフルオロオレフィン、ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記共重合体はアルキルビニルエーテルに基づく単位を多く含むため、共重合体の硬化剤やアクリル樹脂との相溶性が悪い、塗布して硬化させた硬化塗膜の耐汚染性が劣る。またフルオロオレフィンに塩素を含んだクロロトリフルオロエチレンをもちいたばいは共重合体の耐熱黄変性や硬化塗膜の耐汚染性が劣るという問題がある。

【0004】 本発明者らは、かかる問題点を鑑み、硬化剤との相溶性やアクリル樹脂のような汎用樹脂との相溶性、耐熱黄変性に優れ、その硬化塗膜の耐汚染性が優れているような含フッ素共重合体をうることを目的として鋭意検討した結果、塩素を含まないフルオロオレフィン

を用い、共重合単量体としてのアルキルビニルエーテルを用いないまたはその含量を少なくし、芳香族基を有するビニルエステル、および官能基を有する共重合単量体を用いることにより前記目的を達成しうることを見いだした。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、テトラフルオロエチレンおよび／またはヘキサフルオロプロピレン単位30～60％（モル％。以下同様）、安息香酸ビニルおよび／またはp-tert-ブチル安息香酸ビニル単位15～35％、および官能基を有する単量体の単位10～40％よりなる含フッ素共重合体に関する。

【0006】

【作用および実施例】 本発明の含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレンおよび／またはヘキサフルオロプロピレン単位を30～60％、好ましくは40～55％、より好ましくは45～50％含む。30％より少ないと耐候性、耐汚染性に劣り、60％を超えると溶媒への溶解性に劣る傾向がある。

【0007】 本発明の含フッ素共重合体は、安息香酸ビニルおよび／またはp-tert-ブチル安息香酸ビニル単位を10～35％、好ましくは15～30％、より好ましくは15～25％含む。10％より少ないと、溶解性、相溶性などに劣るほかガラス転移温度が低くなり、35％を超えると、耐候性に劣る傾向がある。

【0008】 安息香酸ビニルまたはp-tert-ブチル安息香酸ビニル単位は、共重合体の相溶性、ガラス転移温度、顔料分散性、および該共重合体からえられる塗膜の光沢、耐汚染性、硬度、基材への密着性に寄与する。

【0009】 本発明の含フッ素共重合体は、官能基を有する単量体を含む。この単量体としては、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、シリル基などの化学的硬化反応性基を有する単量体があげられる。

【0010】 カルボキシル基を有する単量体としては、たとえば式(Ia)：

【0011】

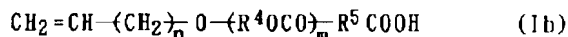
【化1】



【0012】 (式中、R¹、R²およびR³は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、アルキル基、フェニル基、カルボキシル基またはエステル基であり、nは0または1である)、または式(Ib)：

【0013】

【化2】



【0014】 (式中、R⁴およびR⁵は同じかまたは異

* ~3個、好ましくは1個の水酸基が結合したものである。これらの例としては、たとえば2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどがあげられる。

10 ル、グリセロールモノアリルエーテルなどがあげられる。

【0017】この水酸基を有する単量体は、塗膜の加工性、耐衝撃性、耐汚染性を改善する作用を有する。




【0018】エポキシ基を有する単量体としては、たとえば特開平2-23250号公報、特開平2-23251号公報に記載されているエポキシ基含有ビニル単量体があげられる。

【0019】エポキシ基含有ビニル単量体の具体例としては、たとえば式(IIb)：

20 【0 0 2 0】

$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^8 - \text{R}^9 \quad (\text{IIb})$$

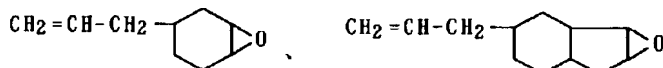
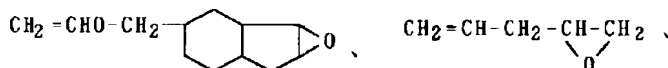
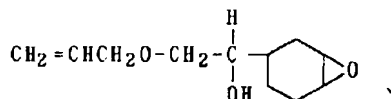
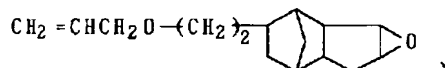
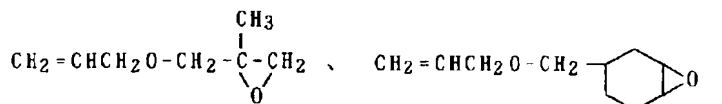
または $-R^{10}-$ (ただし、 R^{10} はアルキレン基)、 R^9 は



 または 
 である)

※ 【0 0 2 2】
【化4】

5

6



【0023】などがあげられる。

【0024】このエポキシ基を有する単量体は、共重合体の耐酸性、貯蔵安定性、塗膜の基材への密着性を改善する作用を有する。

【0025】シリル基を有する単量体としては、たとえば特開昭61-141713号公報などに記載されているシリル基含有ビニル単量体があげられる。

【0026】シリル基含有ビニル単量体の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリイソプロペニルオキシシラン、ビニルメチルジイソプロペニルオキシシラン、トリイソプロペニルオキシシリルエチルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリルプロピルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリルエチルビニルエーテル、ビニルトリス(ジメチルイミノオキシ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルイミノオキシ)シラン、ビニルメチルビス(ジメチルイミノオキシ)シラン、ビニルジメチル(ジメチルイミノオキシ)シラン、トリス(ジメチルイミノオキシ)シリルエチルビニルエーテ

*ル、メチルビス(ジメチルイミノオキシ)シリルエチルビニルエーテル、トリス(ジメチルイミノオキシ)シリルプロピルビニルエーテル、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(ジメチルイミノオキシ)シラン、アリルトリメトキシシランなどがあげられる。

【0027】このシリル基を有する単量体は、塗膜の基材への密着性を改善する作用を有する。

【0028】前述の官能基を有する単量体は、それぞれ2種以上用いてもよく、その単量体の単位の含有量は10~40%、好ましくは15~35%、より好ましくは15~30%である。10%より少ないと硬化性が不充分であり、40%を超えるとゲル化が生じやすく、保存安定性に劣り、またえられる塗膜がもろくなる傾向がある。

【0029】本発明は、また、テトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレン単位30~60%、安息香酸ビニルおよび/またはp-t-ブチル安息香酸ビニル単位10~35%、官能基を有する単量体の単位10~40%、およびビニルアルカンカルボキシレート、フルオロアルキルビニルエーテルおよびフルオ

ロアルキルエチレンよりなる群から選択される少なくとも1種の化合物1~15%よりなる含フッ素共重合体にも関する。

【0030】この含フッ素共重合体において、官能基を有する単量体は前述と同じものである。

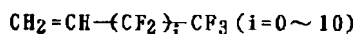
【0031】ビニルアルカンカルボキシレートとしては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどがあげられる。これらの化合物は、共重合体の相溶性、ガラス転移温度、顔料分散性、および該共重合体からえられる塗膜の光沢、耐汚染性、硬度、基材への密着性を改善する作用を有する。

【0032】フルオロアルキルビニルエーテルとしては、たとえば、2,2,2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロニルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテルなどがあげられる。これらの化合物は、塗膜の仕上り観、耐汚染性、ワックスフリー性、撥水撥油性を改善する作用を有する。

【0033】フルオロアルキルエチレンとしては、たとえば、

【0034】

【化5】



【0035】などがあげられる。これらの化合物は、塗膜の仕上り観、耐汚染性、ワックスフリー性、撥水撥油性を改善する作用を有する。

【0036】前述のビニルアルカンカルボキシレート、フルオロアルキルビニルエーテルおよびフルオロアルキルエチレンは、それぞれ、2種以上用いてもよい。

【0037】この含フッ素共重合体において、テトラフルオロエチレンおよび/またはヘキサフルオロプロピレン単位の含量は30~60%、好ましくは40~55%、より好ましくは45~50%である。30%より少ないと耐候性、耐汚染性に劣り、60%を超えると溶媒への溶解性に劣る傾向がある。

【0038】安息香酸ビニルおよび/またはp-tert-ブチル安息香酸ビニル単位の含量は10~35%、好ましくは15~30%、より好ましくは15~25%である。10%より少ないと、溶解性、相溶性などに劣るほかガラス転移温度が低くなり、35%を超えると、耐候性に劣る傾向がある。

【0039】前記官能基を有する単量体の単位の含量は10~40%、好ましくは15~35%、より好ましくは15~30%である。15%より少ないと硬化性が不

充分であり、40%を超えるとゲル化が生じやすく、保存安定性に劣り、またえられる塗膜がもろくなる傾向がある。

【0040】前記ビニルアルカンカルボキシレート、フルオロアルキルビニルエーテルおよびフルオロアルキルエチレンよりなる群から選択される少なくとも一種の化合物の含量は1~15%、好ましくは1~13%、より好ましくは5~10%である。1%より少ないと、塗膜の仕上り観、耐汚染性、ワックスフリー性、撥水撥油性などに劣り、15%を超えると相溶性が劣る傾向がある。

【0041】これらの構造単位からなる本発明の含フッ素共重合体は、テトラヒドロフランを溶離液として用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定する数平均分子量が1000~1000000、好ましくは1500~50000であり、示差走査熱量計(DSC)により求めるガラス転移温度は-20~50℃、好ましくは-10~40℃である。分子量が小さすぎると塗膜の硬度が不十分となり、大きすぎると溶液の粘度が大きくなり取扱いが困難となる。

【0042】本発明の含フッ素共重合体は、通常、重合溶媒や重合開始剤を用いて、乳化、懸濁または溶液重合法により製造される。重合温度は、いずれの重合方法でも通常0~150℃、好ましくは5~95℃である。重合圧は、いずれの重合方法でも通常1~100kg/cm²Gである。

【0043】重合溶媒としては、乳化重合法では水、懸濁重合法では、たとえば水、tert-ブタノール、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタンまたはこれらの混合物などが用いられる。溶液重合法では、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、tert-ブタノール、iso-プロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；ジメチルスルホキシドなど、またはこれらの混合物などがあげられる。

【0044】重合開始剤としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類（さらに必要に応じて亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、ナフテン酸コバルト、ジメチルアニリンなどの還元剤も併用できる）；酸化剤（たとえば過酸化アンモニウム、過酸化カリウムなど）と還元剤（たとえば亜硫酸ナトリウムなど）および遷移金属塩（たとえば硫酸鉄など）からなるレッドックス開始剤類；アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオ

キサイド類；イソプロポキシカルボニルパーオキサイド、tert-ブトキシカルボニルパーオキサイドなどのジアルコキシカルボニルパーオキサイド類；メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類；ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレートなどのアルキルパーオキシエステル類；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4,4'-アゾビス(4-シアノペンテン酸)などのアゾ系化合物などが使用できる。

【0045】いずれの重合法においても重合中に単量体または重合体からフッ化水素または塩化水素などの酸性物質が脱離して、重合溶液が酸性になり、重合体がゲル化することがあるので、系内に炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、金属酸化物、ヒドロタルサイト類などの無機塩類；ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミンなどの有機アミン類；塩基性陰イオン交換樹脂を添加して、脱離したフッ化水素や塩化水素などの酸性物質を中和してもよい。

【0046】本発明の含フッ素共重合体は前記のごとく、種々の特性に優れており、種々の態様で各種の用途に使用できる。たとえば、有機溶媒に溶解した溶液型塗料、水性溶媒に分散した水分散型組成物、非水分散型デイスパーション、粉体化した粉体型組成物、さらにこれらに硬化剤を配合した硬化用組成物などの態様で利用することができる。

【0047】本発明の共重合体は前記のごとく使用する溶媒の種類や条件の制限が大きく緩和される。本発明の共重合体に好適に使用できる有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；プロピレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類；ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類；これらの混合溶媒などがあげられる。共重合体濃度は5～95重量%、好ましくは10～70重量%である。

【0048】また、水分散型の組成物とするばあいは、水または水と親水性溶媒との混合溶媒に、要すれば乳化剤を用いて分散させ、濃度10～80重量%とするのが好ましい。親水性溶媒としては、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、セロソルブアセテート、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブアセテート、酢酸カルビトールなどのエステル類などがあげられる。

【0049】乳化剤としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、リン酸エステル塩、パーフルオロアルキル脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤；アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド-ブロック共重合体などのノニオン系界面活性剤などのほか、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、エチレン-無水マレイン酸共重合体などの水溶性高分子化合物を保護コロイドとして使用できる。

【0050】さらに、作業性や加工性の点から、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなどの分散剤（分散安定剤）；前記のノニオン系界面活性剤などの湿潤剤；前記の保護コロイド用の水溶性高分子化合物などの増粘剤；シリコーン油、鉱油などの消泡剤；ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルカルビトールフタレート、メチルセロソルブなどの可塑剤や造膜助剤；酸化チタンに代表される通常の着色剤；炭酸カルシウム、クレー、シリカなどの通常の充填剤；通常の防腐剤；防ばい剤；pH調整剤；さらにはアクリル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの単独または共重合体、アクリル-スチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体などを配合してもよい。

【0051】この水分散型組成物は、たとえば常温や加熱硬化型の塗料などの用途に適するものである。

【0052】粉体型組成物とするばあいは、共重合体を常法により、たとえば衝撃ハンマーミルなどを用いて平均粒径0.05～10μmの粉体とする。この粉体型組成物はたとえば熱硬化型粉体塗料などの用途に適するもの

である。

【0053】また、本発明の共重合体は他の樹脂とブレンドしてもよく、たとえばスチレンを含有していてもよい（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂（たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など）、ケトン樹脂、石油樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類の塩素化物、シリカゲルやケイ酸などの無機系樹脂、前記本発明の含フッ素共重合体以外の各種フッ素樹脂（たとえばテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンの単独重合体またはこれらと他の単量体との共重合体など）などの1種または2種以上とブレンドできるが、これらのみに限定されるものではない。

【0054】これらの樹脂のうち、特に相溶性に優れたアクリル系重合体との混合系が好ましく、えられる塗膜に高光沢、高硬度、仕上り外観のよさを与える。

【0055】アクリル系重合体は従来より塗料用に使われているものがあげられるが、特に(i)（メタ）アクリル酸の炭素数1~10のアルキルエステルの単独重合体または共重合体、および(ii)側鎖および/または主鎖末端に硬化性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（メタ）アクリル酸共重合体）が好ましく採用される。

【0056】前記(i)の（メタ）アクリル系重合体としては、たとえばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの単独および共重合体、あるいはこれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体（メタ）アクリレート類、 α 位にフッ素原子または塩素原子を有する（メタ）アクリレート類、アルキル基がフッ素原子で置換されたフルオロアルキル（メタ）アクリレート類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレンなどの芳香族ビニル単量体、エチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フマル酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、（メタ）アクリロニトリルなどがあげられる。この種の市販アクリル共重合体として、たとえばヒタロイド1005、ヒタロイド1206、ヒタロイド2330-60、ヒタロイド4001、ヒタロイド1628Aなどの日立化成工業（株）製のもの；ダイナールLR-1065、ダイナールLR-90などの三菱レイヨン（株）製のもの；パラロイドB-44、パラロイドA-21、パラロイドB-82などのローム&ハース社製のもの；ELVACITE 2000などのデュポン社製のものなどがある。

【0057】前記(ii)のタイプの（メタ）アクリル共重合体としては、硬化性官能基として水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基などを有する単量体と（メタ）アクリレートとの共重合体（メタ）アクリル共重合体）があげられる。具体例としては、

たとえばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-アミノプロピル（メタ）アクリレートなどと前記（メタ）アクリレートの低級アルキルエステルの共重合体、または、これらと前記エチレン性不飽和単量体との共重合体（メタ）アクリル共重合体）があげられるが、これらのみに限定されるものではない。(ii)の（メタ）アクリル共重合体の市販品としては、ヒタロイド3004、ヒタロイド3018、ヒタロイド3046Cなどの日立化成工業（株）製のもの；アクリデックA810-45、アクリデックA814、アクリデック47-540などの大日本インキ化学工業（株）製造のもの；ダイヤナールLR-620、ダイヤナールSS-1084、ダイヤナールSS-792などの三菱レイヨン（株）製のもの；オレスターQ166、オレスターQ185などの三井東圧化学（株）製のものなどがある。

【0058】アクリル系重合体の数平均分子量はGPCで測定して1000~200000、好ましくは2000~100000であり、大きくなると溶剤溶解性が低下する傾向にあり、小さくなると耐候性に問題がでる傾向にある。

【0059】本発明の共重合体とこれらのアクリル系重合体との混合物も前記の有機溶剤型組成物、水分散型組成物、粉体型組成物、非水分散型ディスパージョンなどの態様で使用する。

【0060】本発明の共重合体は硬化剤を配合して硬化用組成物とすることができる。用いる硬化剤としては共重合体の硬化反応性基と反応して架橋する、たとえばイソシアネート類やアミノ樹脂類、酸無水物類、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート基含有シラン化合物などが通常用いられる。

【0061】前記イソシアネート類の具体例としては、たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペンタン-1,4-ジイソシアネート、これらの三量体、これらのアダクト体やビュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにブロック化されたイソシアネート類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】前記アミノ樹脂類の具体例としては、たとえば尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂のほか、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂

などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】酸無水物類の具体例としては、たとえば無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】ポリシラン化合物としては、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基およびSiOH基から選ばれた2個以上の基を有する化合物またはそれらの縮合物であり、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものが使用できる。具体例としてはジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジイソプロポキシジバレロキシシラン、テトラシラノールなどがあげられる。

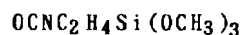
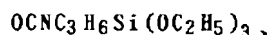
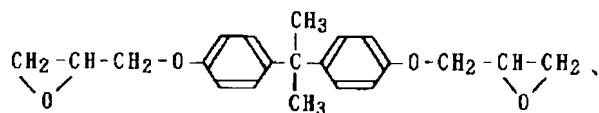
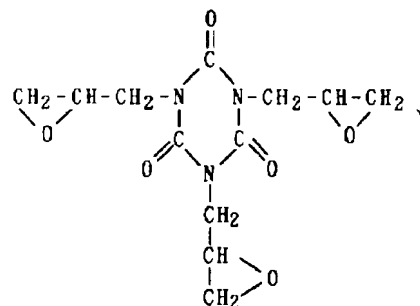
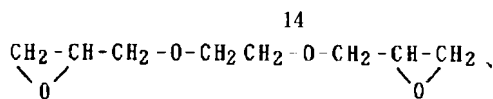
【0065】ポリエポキシ化合物やイソシアネート基含有シラン化合物としては、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものが使用できる。好適な例としては、たとえば

【0066】

【化6】

(8)

特開平6-184243



* 【0067】などがあげられる。

【0068】硬化剤の配合量は、前記含フッ素共重合体中の化学的硬化反応性基1当量に対して0.1~5当量、好ましくは0.5~1.5当量である。本発明の組成物は通常0~200℃で数分間ないし10日間程度で硬化させることができる。

【0069】硬化用組成物には、さらに各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、硬化促進剤、顔料、顔料分散剤、レベリング剤、消泡剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などがあげられる。

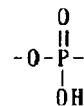
【0070】硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物、アミン系化合物、オクチル酸鉛などがあげられる。

40 【0071】前記有機スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジオクチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズフタレート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ジブチルスズメトキシドなどがあげられる。

【0072】また前記酸性リン酸エステルとは、

【0073】

【化7】

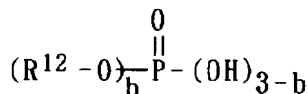


【0074】部分を含むリン酸エステルのことであり、

たとえば

【0075】

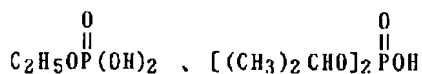
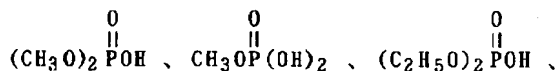
【化8】



【0076】(式中、bは1または2、 R^{12} は有機残基を示す)で示される有機酸性リン酸エステルなどがあげられる。具体的には

【0077】

【化9】



【0078】などがあげられる。

【0079】前記有機チタネート化合物としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルがあげられる。

【0080】さらに前記アミン系化合物の具体例としては、たとえばブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物、さらにはそれらのカルボン酸などの塩、過剰のポリアミンと多塩基酸よりえられる低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物などがあげられる。

【0081】硬化促進剤は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0082】硬化促進剤の配合割合は共重合体100重量部に対して $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 重量部程度が好ましく、 $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 重量部程度がさらに好ましい。

【0083】顔料の具体例としては、たとえば酸化チタン、炭酸カルシウムもしくはカーボンブラックなどの無機顔料；フタロシアニン系、キナクリドン系もしくはアゾ系などの有機顔料などがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。顔料の添加量は通常共重合体に対して約200重量%までである。

【0084】硬化用組成物は、前記有機溶剤型組成物、水分分散型組成物、粉体型組成物、非水分分散型ディスパー

ジョンなどの態様に調製できる。

【0085】この組成物は、溶剤溶解性に優れ、形成された塗膜は高度の耐候性を有し、耐汚染性や耐薬品性、光学的性質、機械的性質、基材への密着性、耐熱黄変性などに優れたものであり、通常の硬化用組成物と同じく建材、内装材などの屋内用あるいは建材、自動車、航空機、船舶、電車などの屋外用の塗料として金属、コンクリート、プラスチックなどに直接、あるいはウオッシュプライマー、錆止め塗料、エポキシ塗料、アクリル樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料などの下塗り塗料の上に重ねて塗装することができる。さらにシーリング剤やフィルム形成剤としても使用できる。

【0086】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0087】実施例1

容量3000mlのステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル1020g、安息香酸ビニル126.6g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル231.6gおよびオクタノイルパーオキサイド39.2gを仕込み、0℃に冷却したのち減圧-窒素置換の操作を3回繰り返した。最後に再度減圧してテトラフルオロエチレン285.2gを仕込んだ。攪拌下に67.5℃まで昇温し、その温度で20時間反応させ、反応器内圧が17.5kG/cm²Gから3.1kG/cm²Gへ低下した時点で反応を停止した。重合収率は92.3%であった。えられた含フッ素共重合体を¹⁹F-NMR、¹H-NMRおよび元素分析法で分析したところ、テトラフルオロエチレン45%、安息香酸ビニル18%および4-ヒドロキシブチルビニルエーテル37%からなる共重合体であり、GPCで測定した数平均分子量(Mn)は 1.5×10^4 であった。この共重合体について、あとに説明するイソシアネートとの相溶性、アクリル樹脂との相溶性、および耐熱黄変性の試験を行なった。結果を表1に示す。

【0088】えられた共重合体10gの酢酸ブチル溶液(濃度50%)に硬化剤として日本ポリウレタン(株)製コロネートHX(NCO/OH=1.1)6.2gを加えて硬化用組成物を調製した。この組成物をアルミニウム板(JIS H 4000A-1050P AM-712)上に塗布し、80℃で1時間加熱して硬化させることにより塗膜を形成した。この塗膜について、つぎの耐候性、耐汚染性、光沢、硬度、対水接触角の試験を行なった。結果を表1に示す。

【0089】[相溶性]共重合体を固形分33重量%となるように酢酸ブチルに溶解し、これに日本ポリウレタン(株)製コロネートHXを水酸基/NCO(モル比)が1.1になるように加える。共重合体を酢酸ブチルに溶解し、固形分50%の溶液とする。これに三菱レイヨン(株)製ダイヤナールLR-620を共重合体とアクリル樹脂の重量比が1/1になるように混合する。この組成物をポリエチレンテレフタレート製のフィルム上に塗

布して室温で放置し、溶媒が蒸発したのちの塗膜の状態を目視で観察する。

【0090】A：透明（相溶性良好）

B：少し白濁

C：不透明（相溶性不良）

〔耐熱黄変性〕共重合の酢酸ブチル溶液（固形分濃度30重量%）を減圧下に140℃で3時間加熱したのちの着色度（黄変）を目視により観察する。

【0091】A：無色透明

B：やや着色

*10

$$\text{保持率 (\%)} = \frac{\text{試験後の接触角}}{\text{試験前の接触角}} \times 100$$

【0094】〔耐汚染性〕赤色のフェルトペン（サクラペンタッチ（商品名））により10mm×10mmの面積を塗りつぶし、24時間後にこれをエタノールで拭きとり、インクの残存状態を目視で観察する。評価はつぎの段階で行なった。

【0095】A：完全に除去された。

B：わずかに残った。

C：やや残った。

D：著しく残った。

【0096】〔光沢〕JIS K 5400に準じて行なう。

【0097】〔硬度〕JIS K 5400に準じて行なう。

【0098】実施例2

表1に示す成分を用いて、実施例1と同様の手順により共重合体を調製し、その塗膜を形成し、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表1に示す。

【0099】実施例3

容量6000mlのステンレス製オートクレーブにイソプロピルアルコール610.1g、酢酸ブチル610.1g、安息香酸ビニル33.2gおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテル39.0gを仕込み、0℃に冷却したのち減圧-窒素置換の操作を3回繰り返し、最後に再度減圧にした。攪拌下に溶液を72.5℃まで昇温し、テトラフルオロエチレンをオートクレーブ内圧が7kg/cm²Gになるまで仕込んだ。つづいてオクタノイルパーオキサイド91.5g、安息香酸ビニル361.8gおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテル424.6gの混合溶液を9時間かけて仕込んだ。この間、テトラフルオロエチレンをオートクレーブ内圧が7kg/cm²Gに保たれるよう連続的に仕込み、仕込総量が666.4gになったところで供給をやめた。連続仕込終了後、溶液温度を80℃まで昇温し4時間たつたところで重合を停止した。重合収率は90.1%であつ ※

*C：著しく黄変

〔対水接触角〕協和科学（株）製の対水接触角測定器C-A-A型で測定する。

【0092】〔耐候性〕岩崎電気（株）製アイスパークVテスターW-13型（Light/Dew/Rest=11/11/1HRを1サイクルとする）にて促進耐候性試験を500時間行なったのち、対水接触角保持率（%）をみる。

【0093】

【数1】

※た。えられた含フッ素共重合体を¹⁹F-NMR、¹H-NMRおよび元素分析法で分析したところ、テトラフルオロエチレン46%、安息香酸ビニル22%および4-ヒドロキシブチルビニルエーテル32%からなる共重合体であり、ほぼ分子末端に1個の割合でイソプロピルアルコール単位に由来する水酸基をもっていた。GPCで測定したMnは0.22×10⁴であった。この共重合体について実施例1と同様の試験を行なった結果を表1に示す。

【0100】えられた共重合体を用いて実施例1と同様の塗膜を形成した。この塗膜について実施例1と同様の試験を行なった結果を表1に示す。

【0101】実施例4~7

表1に示す成分を用いて、実施例3と同様の手順により共重合体を調製し、その塗膜を形成し、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表1に示す。

30 【0102】なお、表1、表2および表3中の単量体符号はつぎのものであり、各数値はモル百分率を示す。

【0103】TFE：テトラフルオロエチレン

HFP：ヘキサフルオロプロピレン

CTFE：クロロトリフルオロエチレン

VBz：安息香酸ビニル

TVBz：p-tert-ブチル安息香酸ビニル

HBVE：4-ヒドロキシブチルビニルエーテル

HEAE：2-ヒドロキシエチルアリルエーテル

VPS：3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル

40 VPi：ピバリン酸ビニル

Veova：パーサチンク酸ビニル（Veova-10、シェル化学社製）

5FVE：2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル

EVE：エチルビニルエーテル

【0104】

【表1】

表 1

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
共 重 合 体 組 成 モ ル %	TFE	45	—	46	—	45	—	45
	HFP	—	45	—	47	—	45	—
	CTFE	—	—	—	—	—	—	—
	VBz	18	17	22	—	30	31	—
	TVBz	—	—	—	23	—	—	29
	HBVE	37	—	32	—	25	24	—
	HEAE	—	38	—	30	—	—	26
	VPS	—	—	—	—	—	—	—
	VPI	—	—	—	—	—	—	—
	VeOVA	—	—	—	—	—	—	—
	5FVE	—	—	—	—	—	—	—
	EVE	—	—	—	—	—	—	—
共 重 合 体 物 性	Mn ($\times 10^4$)	1.5	1.2	0.22	0.18	0.21	0.20	0.20
	相溶性							
	イソシアネート	A	A	A	A	A	A	A
	アクリル樹脂	A	A	A	A	A	A	A
塗 膜 物 性	耐熱黄変性	A	A	A	A	A	A	A
	耐候性 (%)	80	90	87	91	86	90	91
	耐汚染性	A	A	A	A	A	A	A
	光沢 (60° ブロス)	85	85	86	85	87	85	86
	硬度 (きず付)	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
	対水接触角	95	97	94	95	94	98	95

【0105】実施例8～10

表2に示す成分を用いて、実施例1と同様の手順により共重合体を調製し、その塗膜を形成し、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表2に示す。

【0106】実施例11

表2に示す成分を用いて、実施例1と同様の手順により共重合体を調製した。この共重合体について実施例1と同様の試験を行なった結果を表2に示す。

【0107】えられた共重合体10gの酢酸ブチル溶液（濃度30%）にジブチルチンジラウレートの酢酸ブチル溶液（濃度0.1%）を0.3g加えて硬化用組成物を調製した。この組成物をアルミニウム板（JIS H *

* 4000A-1050PAM-712）上に塗布し、80℃で1時間加熱硬化させることにより塗膜を形成した。この塗膜について実施例1と同様の試験を行なった結果を表2に示す。

【0108】実施例12および13

表2に示す成分を用いて、実施例1と同様の手順により共重合体を調製し、実施例11と同様の手順により硬化用組成物を調製し、塗膜を形成し、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表2に示す。

【0109】

【表2】

表 2

		実 施 例					
		8	9	10	11	12	13
共 重 合 体 組 成 モ ル %	TFE	46	45	45	45	46	45
	HFP	—	—	—	—	—	—
	CTFE	—	—	—	—	—	—
	VBz	20	22	20	25	—	24
	TVBz	—	—	—	—	21	—
	HBVE	28	26	30	—	—	—
	HEAE	—	—	—	—	—	—
	VPS	—	—	—	30	25	25
	VPI	6	—	—	—	8	—
	VeOVA	—	7	—	—	—	—
	5FVE	—	—	5	—	—	6
	EVE	—	—	—	—	—	—
共 重 合 体 物 性	Mn ($\times 10^4$)	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.3
	相溶性						
	イソシアネート	A	A	A	A	A	A
	アクリル樹脂	A	A	A	A	A	A
塗 膜 物 性	耐熱黄変性	A	A	A	A	A	A
	耐候性 (%)	87	89	89	88	91	90
	耐汚染性	A	A	A	A	A	A
	光沢 (60° ブロス)	86	87	83	85	85	84
	硬度 (きず付)	2H	2H	2H	2H	2H	2H
	対水接触角	95	96	102	95	96	101

【0110】比較例1～3

表3に示す成分を用いて、実施例1と同様の手順により共重合体を調製し、実施例1と同様の手順により塗膜を形成し、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表3 *

*に示す。

【0111】

【表3】

表 3

		比 較 例		
		1	2	3
共重 合体 組成 モル %	TFE	45	40	—
	HFP	—	—	—
	CTFE	—	—	46
	VBz	—	10	21
	TVBz	—	—	—
	HBVE	33	20	20
	HEAE	—	—	—
	VPS	—	—	—
	VPi	22	—	—
	VeOVA	—	—	—
	5FVE	—	—	—
	EVE	—	30	13
共重 合体 物性	Mn ($\times 10^4$)	1.2	1.4	1.4
	相溶性			
	イソシアネート	C	B	A
	アクリル樹脂	C	B	A
塗膜 物性	耐熱黄変性	A	A	B
	耐候性 (%)	88	90	86
	耐汚染性	A	B	B
	光沢 (60° ブロス)	81	82	88
	硬度 (きず付)	2H	H	2H
	対水接触角	92	91	89

【0112】

【発明の効果】本発明の含フッ素共重合体は、硬化剤との相溶性やアクリル樹脂のような汎用樹脂との相溶性、耐熱黄変性に優れ、その硬化塗膜は、耐候性、耐汚染 *

* 性、光沢、硬度および耐水接触角に優れている。また、この含フッ素共重合体は塩素原子を含まないので環境問題を惹き起こさない。

フロントページの続き

(72)発明者 田野 恵祐

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

※(72)発明者 清水 義喜

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

※40